

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
7 de Agosto de 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 03/065408 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **H01L**

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES03/00053

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de Enero de 2003 (30.01.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200200307 31 de Enero de 2002 (31.01.2002) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
[ES/ES]; CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
MARTÍNEZ MÁÑEZ, Ramón [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-460022 Valencia (ES). **SOTO CAMINO, Juan** [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de vera, E-46022 Valencia (ES). **MARCOS MARTÍNEZ, Maria Dolores** [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). **RODRIGUEZ LOPEZ, Gertrudis** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT-Camino de Vera,

E-46022 Valencia (ES). **AMORÓS DEL TORO, Pedro José** [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). **JIMÉNEZ HUERTA, Diego** [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). **DESCALZO LÓPEZ, Ana Belén** [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). **BELTRAN PORTER, Daniel** [ES/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). **EL HASKOURI, Jamal** [MC/ES]; Universidad Politecnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **DURAN ORTEGA, Sila**; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Camino de Vera S/N, ED. 11, 12, E-46022 Valencia (ES).

(81) Estados designados (nacional): JP, US.

(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

Publicada:

— sin informe de búsqueda internacional. será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD OF DETERMINING FLUORIDE USING FUNCTIONALISED SILICON OXIDES

(54) Título: DETERMINACIÓN DE FLUORURO MEDIANTE ÓXIDOS DE SILICO FUNCIONALIZADOS

(57) Abstract: The invention relates to a method of determining fluoride using functionalised silicon oxides. The inventive method consists in preparing silicon oxides that are functionalised with organic molecules which can emit a macroscopically-measurable signal when they dissolve, through the activation of the surface of the inorganic material, the anchoring of the active molecule and the elimination of non-anchored reagents. Once the functionalised solid has been obtained, the method of determining fluoride comprises the following steps: 1a) suspension of the solid in an acid buffer solution; 2a) distribution of aliquots from the suspension and digestion; 3a) optionally, filtration and spectroscopic measuring on the solution. The materials used comprise the following compositions: $(\text{SiO}_2)_{1-x-y}[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ and $(\text{SiO}_2)_{1-x-y-z}(\text{AOOA})_z/\text{o}(\text{M}_2\text{O})_z'[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ and $0 \leq x \leq 1$; $0 < y < 1$; $0 \leq z \leq 1$; $0 < z' < 0.5$; $n = 1, 2$; A: metal from groups (3-7)A and (1-8)B, M: alkali metal; R: organic molecule (microscopic signal in solution). Said materials can be obtained in the form of dispersed powders or monoliths.

(57) Resumen: Se preparan óxidos de sílice funcionalizados con moléculas orgánicas capaces de dar una señal medible macroscópicamente cuando pasan a la disolución, mediante la activación de la superficie del material inorgánico, anclaje de la molécula activa y eliminación de reactivos no anclados. Una vez obtenido el sólido funcionalizado, el procedimiento para la detección de fluoruro comprende las etapas: 1a) suspensión del sólido en disolución tampón ácida; 2a) distribución de alícuotas de la suspensión y digestión; 3a) optativa, filtración y medida espectroscópica sobre la disolución. Los materiales utilizados tienen la composiciones: $(\text{SiO}_2)_{1-x-y}[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ y $(\text{SiO}_2)_{1-x-y-z}(\text{AOOA})_z/\text{Z}7\text{o}(\text{M}_2\text{O})_z'[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ y $0 \leq x \leq 1$; $0 < y < 1$; $0 \leq z \leq 1$; $0 < z' < 0.5$; $n = 1, 2$; A: metal de los grupos (3-7)A y (1-8)B, M: metal alcalino; R: molécula orgánica (señal macroscópica en disolución). Estos materiales se pueden obtener como polvos dispersos o como monolitos.

WO 03/065408 A2

Título

Determinación de Fluoruro mediante óxidos de silicio funcionalizados.

Campo de la técnica

- 5 • Preparación de óxido de silicio funcionalizado con moléculas activas.
- Preparación de óxido de silicio mesoporoso y/o macroporoso funcionalizado con moléculas activas.
- Preparación de óxidos mixtos mesoporosos y/o macroporosos funcionalizados con moléculas activas.
- 10 • Preparación de zeolitas sintéticas funcionalizadas con moléculas orgánicas activas.
- Utilización de óxido de silicio funcionalizado con moléculas activas como sensores y analizadores de fluoruro.
- Utilización de óxido de silicio mesoporoso y/o macroporoso funcionalizado con moléculas activas como sensores y analizadores de fluoruro.
- 15 • Utilización de óxidos mixtos mesoporosos y/o macroporosos funcionalizados con moléculas activas como sensores y analizadores de fluoruro.
- Utilización de zeolitas funcionalizadas con moléculas activas como sensores y analizadores de fluoruro.
- Detección y determinación de fluoruro mediante reactivos cromogénicos y/o fluorogénicos.
- 20 • Detección y determinación de fluoruro mediante reactivos cromogénicos y/o fluorogénicos anclados en óxido de silicio.

Antecedentes de la invención

- 25 Durante los últimos años se ha puesto de manifiesto un creciente interés en el estudio y desarrollo de nuevos sensores químicos para aniones que fueran capaces de desarrollar una señal macroscópica de tipo óptico. En presencia de los aniones a detectar, estos sensores espectroscópicos deberían responder mediante una variación de la fluorescencia (fluoroionóforos) o mediante un cambio en la absorbancia (cromoionóforos). Ejemplos de
- 30 sensores de aniones de tipo fluorescente son: D. H. Vance et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 116

(1994) pág. 9397-9398; G. D. Santis et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) pág. 202; M. T. Albelda et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) pág. 2545-2549; R. Prohens et al., *Chem. Commun.*, 2001 pág. 1456; M. E. Padilla-Tosta et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001** pág. 1221-1226; y sensores colorimétricos de aniones: S. Watanabe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) pág. 229-230; K. Niikura et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) pág. 8533-8534; J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (1999) pág. 3666-3669; P. Anzenbacher, Jr. et al., *Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) pág. 10268-10272; F. Sancenón et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) pág. 2640-2643. Entre todos los sensores desarrollados, son de especial interés los basados en cambios de absorbancia puesto que de esta forma la presencia de las especies aniónicas a determinar puede ser fácilmente reconocible a través de un simple cambio de color. El diseño de nuevos sensores químicos se ha abordado desde diferentes enfoques, en la mayoría de los casos el proceso implica el acoplamiento de una molécula capaz de enlazar con el/los aniones a determinar, con otra molécula que genere la correspondiente señal macroscópica, bien sea por fluorescencia o por cambio de absorción. Sin embargo, en la mayoría de los casos la señal óptica es solamente observable en disolventes no acuosos como por ejemplo cloroformo o acetonitrilo, y son realmente escasos los ejemplos de sensores químicos para aniones que sean capaces de trabajar en medio acuoso. Un enfoque alternativo a este basado en el reconocimiento de aniones, es la utilización de reacciones específicas producidas por los aniones que se desea detectar, convenientemente acopladas con un proceso simultaneo que de lugar a una señal macroscópicamente medible.

Para la determinación de fluoruro se han descrito procesos de detección tanto tomando como base un proceso de reconocimiento molecular del anión (P. A. Gale et al., *Chem. Commun.*, 1999 pág. 1851; C. B. Black et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) pág. 10438; H. Miyaji et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) pág. 1777) como utilizando reacciones de desplazamiento (H. H. Willard et al., *Anal. Chem.*, **22** (1950) pág. 1190; D. Revinson et al., *Anal. Chem.*, **25** (1953) pág. 794; S. Megregian, *Anal. Chem.* **26** (1954) pág. 1161; M. L. Nichols et al., *Anal. Chem.* **26** (1954) pág. 703; J. L. Lambert, *Anal. Chem.* **26** (1954) pág. 558; J. Ramasamy et al., *Anal. Chem.* **51** (1979) pág. 558). Este último es el caso del procedimiento descrito por T. L. Daines et al. en *J. Chem. Ed.* **51** (1974) pag. 680 en el cual el anión fluoruro se hace reaccionar con un colorante de zirconio

para formar el complejo $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ que es incoloro. De esta forma, la presencia de fluoruro en el medio se detecta por una disminución de la coloración de la disolución. El principal inconveniente de estos métodos es que pueden interferir una gran cantidad no sólo de cationes sino también de aniones. También hay que tener en cuenta que una disminución de color siempre es más difícil de detectar que un aumento del mismo y por lo tanto una detección basada en aparición de color siempre será más cómoda.

La sílice es un material altamente inerte a la acción de la mayoría de reactivos químicos. En concreto, cuando la sílice es de elevada pureza, sólo es atacable por álcalis concentrados y por el anión fluoruro en medio ácido. Por lo tanto, el ataque de la sílice en medio ácido es una reacción específica del anión fluoruro que podría ser utilizada para la detección de este anión. En este sentido, R. P. Curry et al. en Anal. Chem. **28** (1956) pág. 1567 plantean el análisis de fluoruros partiendo de esta reacción específica para más tarde determinar la concentración del anión por destilación del SiF_4 que es recogido en una disolución tampón de borato/ácido bórico de $\text{pH}=8.5$ dando lugar por hidrólisis al anión silicato que es el que finalmente se determina colorimétricamente mediante la reacción con molibdato amónico. Evidentemente, aunque este análisis, al estar basado en una reacción específica, elimina gran parte de los interferentes, el procedimiento es tan engorroso que no puede rivalizar con los métodos colorimétricos habituales.

Entre los sólidos inorgánicos utilizados como matrices huésped para la realización de la llamada química fina, la sílice destaca por su elevada estabilidad química y térmica. Además, la amplia disponibilidad de precursores y la lenta cinética que presentan la mayoría de ellos hace que sea posible la obtención de matrices silíceas con muy diferentes características tanto a nivel macroscópico como microscópico. De especial interés son las sílices de elevada superficie específica, y entre estas, los materiales denominados como MCM-41, que son sólidos porosos, en el rango de los mesoporos (2-50 nm), con topología y tamaño de poro altamente controlado. Estos materiales son especialmente interesantes debido a la posibilidad de controlar mediante parámetros de síntesis habituales (temperatura, tiempo, pH , etc.) las características de la superficie accesible y la morfología de las partículas y conglomerados que forman los sólidos.

Se ha dedicado un esfuerzo enorme por parte de la comunidad científica al estudio de

- estos materiales y a la exploración de sus posibles aplicaciones. Entre la bibliografía relacionada cabe destacar los trabajos en los que se plantea la modificación de la matriz de sílice mediante el anclaje en la superficie de moléculas orgánicas con funciones definidas, como por ejemplo, X. Feng et al. que en *Science* **276** (1997) pág. 923 presentan la síntesis de sílices mesoporosas modificadas con una monocapa de propilmercaptano unido covalentemente a la superficie. Es interesante el trabajo de G. Wirnsberger et al. en *Chem. Com.*, 2001 pág. 119 en el cual se describe el anclaje de grupos fluorescentes sobre matrices de sílice y los trabajos de H. S. Zhou et al. en *Adv. Mater.*, **11** (1999) pág. 683 y B. Lebeau et al. en *J. Mater. Chem.* **10** (2000) pág. 2105 en los que se describe el anclaje de colorantes.
- 10 También es interesante el trabajo de J. Ph. Soumilion et al. en *Tetrahedron Lett.* **39** (1996) pág. 7039, en el que describen la utilización de un gel de sílice corriente funcionalizada con aminometilantraceno como un indicador fluorescente de pH, mientras que D. Wöhrle et al. en *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) pág. 161 describen el anclaje en MCM-41 de la sulforhodamina B y de un colorante azoico mediante co-condensación hidrotermal asistida por microondas, pero no plantean ninguna aplicación de los materiales obtenidos. Debido al gran interés que ha suscitado este tema, se han publicado varias revisiones bibliográficas dedicadas exclusivamente a materiales tipo MCM-41 en los que la superficie se ha modificado con moléculas orgánicas, como por ejemplo K. Moller et al. en *Chem. Mater* **10** (1998) pag. 2950, o también A. Stein en *Adv. Mater.* **12** (2000) pag.1403.
- 15
- 20 A pesar del gran número de trabajos publicados en este tema, no existe ningún ejemplo de materiales ordenados a escala nanométrica que hayan sido aplicados para la determinación de aniones.

A partir de estos precedentes, parece prometedor la conjunción de la especificidad de la reacción entre la sílice y el anión fluoruro con las propiedades cromóforas y/o fluoróforas de diversas moléculas orgánicas que puedan ser ancladas en la superficie de la matriz silícea. De esta forma, podemos conseguir un procedimiento que permita la detección y el análisis de fluoruro en aguas de una forma rápida, sencilla y reproducible, y que, además, elimine los interferentes habituales.

25

30 Objeto de la presente invención

De acuerdo con todo lo comentado, es objeto de la presente invención proporcionar

materiales capaces de detectar y/o analizar la presencia del anión fluoruro en muestras acuosas.

Otro objeto de la presente invención es la síntesis de materiales sólidos inorgánicos que convenientemente funcionalizados mediante el anclaje de sistemas orgánicos sean
5 capaces de detectar la presencia de aniones.

Otro objeto de la presente invención es la funcionalización con sistemas orgánicos fluorogénicos o cromogénicos de óxidos porosos ordenados de elevada accesibilidad, entre otros, de sílice o silicometalatos. Otro objeto de la presente invención es garantizar en estos sólidos una gran homogeneidad composicional y gran homogeneidad de funcionalización.

10 Por otra parte, es objeto de la presente invención la utilización de materiales sólidos inorgánicos funcionalizados mediante el anclaje de sistemas orgánicos fluorogénicos o cromogénicos para la detección y análisis de fluoruro.

Es objeto de la presente invención la utilización de óxidos de silicio y/o silicometalatos funcionalizados mediante el anclaje de sistemas orgánicos fluorogénicos o
15 cromogénicos para la detección y análisis de fluoruro.

Es objeto de la presente invención la utilización de óxidos de silicio y/o silicometalatos porosos de elevada accesibilidad, funcionalizados mediante el anclaje de sistemas orgánicos fluorogénicos o cromogénicos, para la detección y análisis de fluoruro.

Es también objeto de la presente invención la metodología utilizada para la
20 aplicación de los materiales mencionados en la detección y determinación de fluoruro tanto en agua como en cualquier otro medio.

Breve descripción de la invención

El procedimiento de obtención de los materiales funcionalizados objeto de la presente
25 invención comprende dos etapas diferenciadas que son, en primer lugar la obtención de la matriz de sílice y, en segundo lugar, la funcionalización de la superficie de la matriz con moléculas orgánicas capaces de proporcionar una señal macroscópica en disolución.

La matriz de sílice se obtiene mediante el procedimiento de síntesis descrito en las publicaciones y solicitudes de patente mencionadas a continuación: S. Cabrera et al., en *Solid*
30 *State Sciences*, 2 (2000) pag. 405. J. El Haskouri et al., *Chem. Com* (in press), P. Amorós et al., solicitud de patente PCT/ES01/00122, P. Amorós et al., solicitud de patente

PCT/ES01/02777. Posteriormente, la funcionalización con moléculas orgánicas encargadas de dar la señal macroscópica, se lleva a cabo por reacción de los silanoles de la matriz de sílice con diferentes alcoxisilanos que quedarán anclados a la superficie de la sílice por condensación. Una vez anclado el silano a la superficie de la matriz, se hace reaccionar
5 convenientemente la cadena carbonada para conseguir la función orgánica que dará lugar a la generación de la señal macroscópica.

El procedimiento de detección de fluoruro objeto de la presente invención está basado en el ataque que sufre la sílice cuando se pone en contacto con fluoruro en medio ácido. De esta forma, a medida que el fluoruro disuelve la sílice, la molécula anclada pasa a la
10 disolución dando lugar a la aparición del evento espectroscópico (habitualmente color y/o fluorescencia) que marca la presencia del fluoruro en el medio.

Descripción de las figuras

Figura 1.

15 Esquema de reacción para la obtención de los sólidos funcionalizados S1, S2 y S3

Figura 2.

Espectro de difracción de rayos X (radiación CuK α) del óxido de silicio mesoporoso UVM-7 funcionalizado con antraceno preparado según el procedimiento concreto correspondiente al ejemplo 1.

20 **Figura 3.**

Imagen de SEM del producto del ejemplo 1 (la barra corresponde a 1 μ m).

Figura 4.

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (cruces y círculos blancos, respectivamente) del producto del ejemplo 1.

25 **Figura 5.**

Representación gráfica de la respuesta obtenida a partir del sólido obtenido en el ejemplo 1 frente a la adición de fluoruro siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6 (recta de calibrado).

Figura 6.

30 Representación gráfica de la respuesta obtenida a partir del sólido obtenido en el ejemplo 4 frente a la adición de fluoruro siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 10 (recta de

calibrado).

Figura 7.

Representación gráfica de la respuesta obtenida a partir del sólido obtenido en el ejemplo 5 frente a la adición de fluoruro siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 11 (recta de 5 calibrado).

Figura 8.

Respuesta espectroscópica del sólido S1 frente a disoluciones de concentración de Fluoruro creciente, desde cero (curva en la parte más baja) hasta $10^{-3}M$ (curva más alta).

Figura 9.

10 Respuesta espectroscópica del sólido S2 frente a disoluciones de concentración de Fluoruro creciente, desde cero (curva en la parte más baja) hasta $10^{-3}M$ (curva más alta).

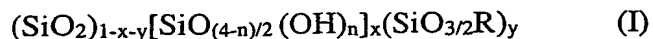
Figura 10.

Respuesta espectroscópica del sólido S3 frente a disoluciones de concentración de Fluoruro creciente, desde cero (curva en la parte más baja) hasta $10^{-3}M$ (curva más alta).

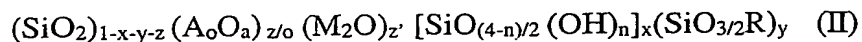
15

Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a un material funcionalizado que comprende una matriz inorgánica correspondiente a una sílice mesoporosa de tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8 funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar 20 una señal macroscópica en disolución, que, en su forma anhidra e indistintamente de que se trate de polvos o monolitos, tiene la fórmula (I) ó (II)



25



en donde

"x", "y", "z" y "z'" representan fracciones molares que definen la composición empírica del 30 material funcionalizado anhidro y toman valores reales definidos por las condiciones siguientes:

- x es un número mayor que 0 y menor que 1;
- y es un número mayor que 0 y menor que 1;
- z es un número mayor que 0 y menor que 0.5;
- z' es un número inferior a z/2;

5

-
“n” representa un número entero menor que cuatro y mayor que cero;

“A” representa un metal de valencia “p” seleccionado entre:

- un metal perteneciente al grupo 3A, preferentemente B y Al;
- 10 un metal perteneciente al grupo 3B, preferentemente Sc, Y, La y los lantánidos;
- un metal perteneciente al grupo 4A, preferentemente Ge, Sn y Pb;
- un metal perteneciente al grupo 5B, preferentemente P y Bi;
- un metal perteneciente al grupo 4B, preferentemente Ti y Zr;
- un metal perteneciente al grupo 5B, preferentemente V;
- 15 un metal perteneciente al grupo 6B, preferentemente Mo;
- un metal perteneciente al grupo 7B, preferentemente Mn;
- un metal perteneciente al grupo 8B, preferentemente Fe, Co y Ni;
- un metal perteneciente al grupo 1B, preferentemente Cu; y
- un metal perteneciente al grupo 2B, preferentemente Zn;

20

“M” representa uno o más elementos monovalentes, preferentemente Na;

“R” representa el resto de una molécula orgánica anclada a la matriz de sílice a través de un enlace directo carbono-silicio; y

25

en la fórmula (II), los subíndices “o” y “a” representan números de átomos por fórmula que satisfacen la relación: $o \times p = 2 \times a$.

En una realización particular, dicho material funcionalizado de fórmula (I) ó (II) es un
30 material seleccionado entre los materiales identificados como S1, S2 o S3 (véanse los Ejemplos 1-3 y la Figura 1).

Además de su composición química, los materiales funcionalizados de las composiciones arriba descritas se caracterizan porque la matriz inorgánica corresponde a

sílices mesoporosas del tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8. Por tanto, dichos materiales funcionalizados presentan, entre otras, las siguientes características distintivas:

- presentan diagramas de difracción de rayos X en los que al menos un pico corresponde a un valor de espaciado reticular superior a 1,8 nm;
- 5 • poseen una morfología de partícula, de acuerdo con las imágenes de SEM, constituida por agregados de tamaño comprendido entre 10^{-6} y 10^{-5} m que a su vez están formados por partículas micro- o mesoporosas soldadas de tamaño nanométrico (entre 12 y 70 nm) lo que genera un segundo sistema de poros de gran tamaño (entre 20 y 100 nm), entre mesoporos grandes y macroporos;
- 10 • tienen bloqueado de forma paulatina el sistema de poros pequeños al realizar la funcionalización con el compuesto orgánico encargado de dar la señal;
- mantienen el sistema de poros grandes que está constituido por mesoporos grandes y/o macroporos con diámetro medio, d_{BJH} , superior a 10 nm, típicamente comprendido entre 20 y 100 nm;
- 15 • poseen una estructura y sistema de poros dentro de cada partícula nanométrica con simetría entre hexagonal y hexagonal desordenada, propia de los materiales porosos tipo MCM-41, HMS y MSU, que pueden estar parcial o totalmente obturados por el anclaje de las moléculas activas;
- cuando los materiales mencionados se obtienen mediante la técnica de “one pot
20 síntesis”, las características reológicas de la suspensión material mesoestructurado/disolución, permiten la fabricación de monolitos de material funcionalizado bien por extrusión o por moldeo;
- en los materiales funcionalizados en forma de monolitos las especies orgánicas utilizadas como plantilla para la formación de los mesoporos se pueden eliminar
25 dejando únicamente aquellas especies orgánicas ancladas a la superficie de la matriz bien mediante procesos de lavado o mediante tratamientos de calcinación adecuados;
- las características mencionadas para los materiales en forma de polvos coinciden con las de los sólidos conformados en monolitos; el proceso de conformado no altera, pues, ninguna de las características físico-químicas de estos materiales.
- 30 Por tanto, la invención también se refiere a un material poroso que comprende una composición representada por la fórmula (I) ó (II), que está formado por un agregado de

partículas microporosas o mesoporosas soldadas de tamaño nanométrico, comprendido entre 12 y 70 nm, lo que genera un segundo sistema de poros de gran tamaño, comprendido entre 20 y 100 nm, entre mesoporos grandes y macroporos.

Adicionalmente, la invención también se refiere a un monolito de un material poroso
5 que comprende una composición representada por la fórmula (I) ó (II), y que tiene las características texturales y estructurales previamente descritas, es decir, que está formado por un agregado de partículas microporosas o mesoporosas soldadas de tamaño comprendido entre 12 y 70 nm, lo que genera un segundo sistema de poros de gran tamaño, comprendido entre 20 y 100 nm, entre mesoporos grandes y macroporos, obtenible mediante técnicas
10 convencionales de moldeo o extrusión.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dicho material funcionalizado que comprende una matriz inorgánica correspondiente a una sílice mesoporosa de tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8 funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, que, en su
15 forma anhidra, tiene la fórmula (I) ó (II) previamente mostrada, que comprende

- a) calentar una matriz inorgánica correspondiente a una sílice mesoporosa de tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8, a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 12 horas y 3 días;
20
- b) poner en contacto
 - (i) una suspensión de dicha matriz resultante de la etapa a) en un disolvente orgánico anhidro, con
25
 - (ii) un alcoxisilano que comprende una función orgánica capaz de reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución;
30bajo condiciones que permiten el anclaje de dicho alcoxisilano a dicha matriz;

c) hacer reaccionar

- (i) el alcoxisilano anclado a dicha matriz obtenida en la etapa b), con
- 5 (ii) un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución;

bajo condiciones que permiten la reacción y anclaje de dicho compuesto orgánico a dicho alcoxisilano; y

10

- d) retirar el exceso de compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución que no ha sido anclado por el alcoxisilano.

El procedimiento de obtención de los materiales funcionalizados previamente definido

15 comprende la funcionalización de unas matrices inorgánicas determinadas mediante un procedimiento que comienza con la preparación y activación de la superficie de dicho material inorgánico (matriz inorgánica correspondiente a una sílice mesoporosa de tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8), encaminado a la obtención del mayor número posible de puntos de anclaje para la subsiguiente funcionalización. Dependiendo del tipo de

20 matriz escogida el proceso puede ser más o menos complejo. En el caso de utilizar matrices del tipo UVM-7 la preparación y activación de la superficie consiste en una calefacción simple a temperaturas comprendidas entre 100°C y 150°C durante un periodo de tiempo no inferior a 12 horas ni superior a 3 días. En el caso de utilizar otras matrices inorgánicas el proceso de preparación y activación de la superficie puede incluir, además, la digestión en

25 disoluciones ácidas. El material utilizado como matriz inorgánica puede presentar un estado de agregación en forma de polvo o puede estar conformado como monolitos.

Una vez preparada la superficie de la matriz inorgánica, se procede al anclaje del alcoxisilano que comprende una función orgánica capaz de reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución. Para ello, la

30 superficie activada de la matriz inorgánica se suspende en un disolvente orgánico anhidro y se añade el alcoxisilano encargado de unir covalentemente a la matriz inorgánica un

compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica (observable y/o medible) en disolución (molécula activa), por ejemplo, al pasar a la disolución cuando el anión fluoruro a detectar ataque al sólido sintetizado, bajo condiciones que permiten el anclaje de dicho alcóxisilano a dicha matriz. En una realización particular, en la preparación de los

5 materiales identificados como S1, S2 y S3 (Figura 1), el disolvente utilizado ha sido el tolueno (Ejemplos 1-3) y las suspensiones se preparan con una concentración no inferior a 0.1 g de matriz inorgánica por cada 30 mL de tolueno, ni superior a 10 g de matriz inorgánica por cada 30 mL de tolueno. El alcóxisilano utilizado puede ser un trialcoxiaminosilano, típicamente el 3-aminopropiletóxisilano, y se añade en exceso para

10 favorecer la máxima funcionalización de la matriz inorgánica. También puede utilizarse cualquier otro trialcoxisilano cuya cadena carbonada contenga una función orgánica adecuada para reaccionar posteriormente con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución. Esta reacción de anclaje del alcóxisilano a la matriz inorgánica se lleva a cabo con calefacción y agitación pero manteniendo una atmósfera inerte

15 y seca, para evitar la oxidación o hidrólisis del alcóxisilano que se desea anclar. El tiempo necesario para completar esta etapa dependerá del tipo de matriz inorgánica y del alcóxisilano escogido. Para la funcionalización de matrices del tipo UVM-7 el tiempo requerido es superior a 12 horas e inferior a 2 días.

Una vez anclado el alcóxisilano a la matriz inorgánica, se procede al anclaje de una

20 sustancia activa. Para ello, el alcóxisilano anclado a dicha matriz se se hace reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica (observable y/o medible) en disolución. En una realización particular, cuando el material funcionalizado es el material identificado como S1, S2 y S3 (Figura 1), el alcóxisilano escogido (3-amino-propiletóxisilano) contiene una amina primaria, el compuesto orgánico capaz de

25 proporcionar una señal macroscópica en disolución contiene un grupo susceptible del ataque nucleofílico por parte de dicha amina, como por ejemplo un grupo aldehído, ácido o cloruro de ácido. Las condiciones de la reacción de anclaje dependerán de las características de solubilidad y reactividad del compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución. En una realización particular, dicho compuesto orgánico capaz

30 de proporcionar una señal macroscópica en disolución es 9-antraldehído, ácido 4-{4-[(dimetilamino)fenil]diazetil}benzoico o cloruro de sulforhodamina B.

A continuación, se procede a retirar el exceso de compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución que no ha sido anclado por el alcoxisilano. Es importante la eliminación de cualquier resto de reactivo que no haya sido anclado covalentemente a la matriz inorgánica porque al utilizar el material funcionalizado 5 (sólido) correspondiente en el procedimiento de análisis de la presencia de fluoruro que constituye un objeto adicional de esta invención, podría dar un aumento falso de la señal debido a un simple lixiviado del exceso de reactivo activo que no estaría relacionado con el anión fluoruro. El lavado de los sólidos (matriz funcionalizada con alcoxisilanos y sustancias activas) obtenidos se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo 10 mediante extracción con un disolvente orgánico en el que dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución es soluble. En una realización particular, dicho lavado se lleva a cabo mediante extracción en Soxhlet con un disolvente orgánico en el que sea soluble la molécula activa, típicamente etanol, durante un periodo de tiempo suficiente para que se asegure la completa eliminación del reactivo no anclado.

15 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la funcionalización de una sílice o de un silicometalato con un compuesto capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, que comprende:

a) poner en contacto

20

(i) una suspensión de una matriz de sílice o de un silicometalato en un disolvente orgánico anhidro, con

(ii) un alcoxisilano que comprende una función orgánica capaz de reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una 25 señal macroscópica en disolución;

bajo condiciones que permiten el anclaje de dicho alcoxisilano a dicha matriz; y

30

b) hacer reaccionar

- (i) el alcoxisilano anclado a dicha matriz de sílice o de silicometalato obtenida en la etapa a) con
- 5 (ii) un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución.

Lo indicado anteriormente en relación con el alcoxisilano y con el compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, así como su anclaje a dicha
10 matriz de sílice o de silicometalato es aplicable al procedimiento de funcionalización mencionada previamente con las modificaciones apropiadas dependiendo de la naturaleza de la matriz y de los reactivos (alcoxisilano y sustancia activa).

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de una sílice o de un silicometalato funcionalizado mediante el procedimiento de síntesis denominado
15 de los "atranos" [descrito en la solicitud de patente PCT/ES01/00122 y PCT/ES01/02777, de P. Amorós et al.,], que comprende:

- la obtención previa del alcoxisilano funcionalizado con la molécula activa correspondiente; y
- 20 - la adición del alcoxisilano funcionalizado a la reacción conjuntamente con los atranos e hidrólisis simultánea con dichos compuestos.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la determinación de
25 fluoruro. La determinación de fluoruro se lleva a cabo en disoluciones acuosas tamponadas a pH ácido con el fin de asegurar la formación cuantitativa del ácido fluorhídrico. Se puede utilizar como medio de reacción para la determinación de fluoruro mezclas de agua con disolventes como podrían ser alcoholes, éteres, acetonitrilo, o cualquier otro disolvente orgánico, miscible con el agua, que sea adecuado para la muestra que se vaya a analizar y
30 para mantener en disolución el compuesto orgánico responsable de la señal macroscópica.

Consecuentemente, la invención proporciona un procedimiento para el análisis del anión fluoruro en medio acuoso basado en el ataque específico que sufre la sílice en presencia del anión fluoruro en medio ácido, que comprende:

- 5 - el empleo de una matriz de sílice o de silicometalato, porosa o no porosa, de alta superficie, funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución;
- 10 - el ataque por parte del anión fluoruro sobre dicha matriz de sílice o de silicometalato funcionalizada, en medio ácido, produciéndose la liberación a la disolución de dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución; y
- 15 - la aparición de un evento macroscópicamente observable y/o medible que indica la presencia del anión fluoruro en la disolución.

Así, la invención proporciona un procedimiento para el análisis del anión fluoruro en medio acuoso basado en el ataque específico que sufre la sílice en presencia del anión fluoruro en medio ácido, que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) preparar una suspensión de una matriz de sílice o de silicometalato, porosa o no porosa, de alta superficie, funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución, en un tampón de pH ácido;
- b) distribuir alícuotas de la suspensión preparada en la etapa a) para preparar las disoluciones patrón que constituyen los distintos puntos de calibrado y las muestras;

c) añadir las disoluciones patrón y las muestras sobre las alícuotas de la suspensión preparadas en la etapa b) y dejar que el anión fluoruro ataque a dicha matriz de sílice o de silicometalato funcionalizada para producir la liberación a la disolución de dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución, durante el periodo de tiempo necesario hasta obtener una respuesta constante;

d) separar la matriz de sílice o de silicometalato en suspensión; y

e) medir la señal macroscópicamente observable y/o medible de las disoluciones libres de matriz de sílice o de silicometalato, construir la recta de calibrado y calcular la concentración de las muestras por interpolación en la recta de calibrado.

De forma más concreta, para llevar a cabo la determinación del fluoruro eventualmente presente en un medio acuoso o acuo-alcohólico se prepara una suspensión del material funcionalizado (S1, S2, S3, o cualquier otra sílice o silicometalato convenientemente funcionalizado) en el tampón ácido de forma que la suspensión contenga no menos de 0.1 mg de material funcionalizado por mL de tampón ni más de 10 mg de material funcionalizado por mL de tampón, y se pipetea alícuotas de esta suspensión para preparar las disoluciones patrón que constituyen los distintos puntos de calibrado y las muestras. Todas las alícuotas y las muestras se preparan en tubos de material no-silíceo, para evitar posibles interferencias causadas por el empleo de material de vidrio, opcionalmente tapados herméticamente con el fin de evitar la evaporación del disolvente y minimizar así las desviaciones en la concentración. Las disoluciones patrón y las muestras se mantienen termostatizadas en un baño de agua a 25°C con agitación, por ejemplo, con agitación magnética, durante un periodo de tiempo suficiente para obtener una respuesta constante (hasta que un aumento en el tiempo de agitación no incremente apreciablemente el límite de detección para fluoruro), generalmente no inferior a 10 minutos ni superior a 2 horas (típicamente una hora). El sólido de las suspensiones resultantes (es decir, el material funcionalizado que ha perdido la

totalidad o parte del compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución como consecuencia del ataque del fluoruro al material funcionalizado) se separa por métodos convencionales de separación sólido/líquido, por ejemplo, mediante filtrado, centrifugación y decantación o cualquier otro método adecuado. Las disoluciones así obtenidas se introducen directamente en la celda de medida y se obtiene la respuesta por el método correspondiente (fluorimétrico o colorimétrico), resultando en un aumento de la señal a medida que la concentración de fluoruro aumenta y obteniendo una respuesta lineal para el logaritmo neperiano de la absorbancia o la fluorescencia vs. el logaritmo de la concentración de fluoruro, tal y como se muestra en las Figuras 5, 6 y 7.

La metodología propuesta en la presente invención para la detección de fluoruro se basa en el acoplamiento perfecto entre las características de la matriz inorgánica y el compuesto que proporciona la señal de detección del anión. En una realización particular, la matriz inorgánica escogida ha sido una sílice de la familia denominada MCM-41. Esta matriz ha sido escogida por la gran superficie específica que presenta (aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$) que permite el máximo grado de anclaje de moléculas de compuesto detector (compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución). En especial, la utilización de las sílices denominadas UVM-7 descritas en la solicitud de patente PCT/ES01/02777, de P. Amorós *et al.*, como matriz silícea para el anclaje de las especies activas presenta la ventaja adicional de disponer de un sistema bimodal de poros. Es decir, dicha matriz inorgánica UVM-7 está estructurada en forma de partículas mesoporosas que se unen entre sí para formar conglomerados micrométricos, dando lugar a la formación de un segundo sistema de poros que está en el rango desde los mesoporos grandes hasta los macroporos. Aunque el proceso de funcionalización de la matriz de lugar a una obturación del sistema de mesoporos ordenados que caracteriza a los sólidos del tipo MCM-41 (ente los que se encuentra los UVM-7) el segundo sistema de poros, que queda todavía abierto, permitirá una mejor accesibilidad de las especies a detectar hasta las partículas funcionalizadas y, por lo tanto, una respuesta más rápida y fiable del sólido a la presencia de fluoruro en el medio. El control de las condiciones de síntesis, tal y como de describe en la descripción detallada de la invención, permite el uso de condiciones suaves durante el proceso de determinación de fluoruro de forma que la

detección se puede llevar a cabo, asegurando la formación cuantitativa de HF, a temperatura ambiente y pH medianamente ácido.

Otro punto importante radica en asegurar la proporcionalidad de la respuesta del sólido a la concentración de fluoruro. Para ello, el método descrito en la presente invención para la funcionalización de la matriz inorgánica permite el anclaje de los compuestos orgánicos capaces de proporcionar la señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución a la matriz mediante un enlace covalente en vez de mediante una simple adsorción, lo que conllevaría la posible respuesta del material funcionalizado por simple lavado de la molécula activa y no por ataque del anión fluoruro sobre la sílice.

10 El procedimiento para la determinación de fluoruro proporcionado por esta invención puede ser implementado en un equipo de medida rápida que comprende un dispositivo mecánico que permite el ataque de una matriz de sílice o de silicometalato funcionalizada por parte del fluoruro de la disolución problema y el cálculo de su concentración por comparación con un patrón de concentraciones. En una realización particular, dicho dispositivo mecánico en el
15 que se implementa el procedimiento de determinación de fluoruro proporcionado por esta invención comprende tiras o bandas para ensayos analíticos.

En otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de un material funcionalizado o de un material poroso, o de un monolito de un material poroso, proporcionados por esta invención en el análisis de fluoruro en un medio acuoso según el procedimiento de
20 determinación de fluoruro proporcionado por esta invención.

En otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de una sílice no porosa funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica cuando está en disolución para el análisis de fluoruro en un medio acuoso según el procedimiento de determinación de fluoruro proporcionado por esta invención.

25 En otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de una sílice porosa, tal como, por ejemplo, una sílice porosa seleccionada entre las sílices identificadas como MCM-41, HMS, MSU-n, MSU-V, FSM-16, KSW-2, SBA-n (n = 1, 2, 3, 8, 11-16), UVM-m (m = 7, 8) y M-UVM-m (m = 7, 8) funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica cuando está en disolución para el análisis de fluoruro en un medio
30 acuoso según el procedimiento de determinación de fluoruro proporcionado por esta invención.

Ejemplos

Ejemplo 1. *Óxido de silicio con sistema bimodal de poros funcionalizado con antraceno, SI* [Figura 1].

5 La matriz silícea UVM-7 (óxido de silicio con sistema bimodal de poros obtenido según la solicitud de patente PCT/ES01/02777, a nombre de P. Amorós *et al.*) se seca en estufa a 110°C para eliminar el agua adsorbida, se suspende en tolueno anhidro (típicamente 1 g de sólido/30 mL tolueno) y se añade 3-aminopropiltrietoxisilano en exceso para favorecer la máxima funcionalización posible del material (0,013 mol/g sólido) bajo atmósfera inerte
10 de argón. Se calienta a unos 110°C y se mantiene en agitación durante un día. El producto así obtenido se filtra y se lava con diclorometano y etanol para eliminar el exceso de reactivo que no ha condensado con los grupos silanoles (SiOH) de la pared del sólido y se deja secando en la estufa a 70°C durante un par de horas.

Se prepara una suspensión de este sólido en etanol absoluto (1 g/30 mL EtOH) y se le
15 añaden 0,5 g de 9-antraldehído y se calienta a 45°C durante 1 día. Sobre esta misma mezcla de reacción se añade NaBH₄ en exceso para la reducción de la imina formada y se deja agitando a temperatura ambiente durante 10-12 h. El producto así obtenido se filtra y se lava con HCl 10⁻² M para neutralizar el NaBH₄ y con agua destilada hasta pH = 5-6.

El sólido obtenido se mantiene en extracción en un Soxhlet con etanol durante 1-2
20 días para asegurar la eliminación de restos de fluoróforo adsorbido en la superficie. El material final presenta un difractograma de rayos-X [Figura 2] con un pico a un ángulo correspondiente a 35Å característico de materiales tipo MCM-41 desordenados. En la Figura 3 se muestra una imagen de SEM representativa de este sólido donde se puede apreciar las partículas nanométricas que caracterizan a este material. En la Figura 4 se
25 muestra una curva de adsorción/desorción típica de este material en la que aparece el salto a altas presiones que indica presencia de macroporosidad de tipo textural.

Ejemplo 2. *Óxido de silicio con sistema bimodal de poros funcionalizado con colorante azoico, S2* [Figura 1].

La matriz silíceá UVM-7 (óxido de silicio con sistema bimodal de poros obtenido según la la solicitud de patente PCT/ES01/02777, a nombre de P. Amorós *et al.*) se seca en
5 estufa a 110°C para eliminar el agua adsorbida, se suspende en tolueno anhidro (típicamente 1 g sólido/30 mL tolueno) y se añade 3-aminopropiltrietoxisilano en exceso para favorecer la máxima funcionalización posible del material (0,013 mol/g sólido) bajo atmósfera inerte de argon. Se calienta a unos 110°C y se mantiene en agitación durante un día. El producto así
10 no ha condensado con los grupos silanoles (SiOH) de la pared del sólido y se deja secando en la estufa a 70°C durante un par de horas.

En un matraz bajo atmósfera de argon, se pesan 320 mg del sólido anterior junto con 485 mg del ácido 4-{4-[(dimetilamino)fenil]diazetil}benzoico y se añaden 20 mL de diclorometano destilado y una punta de espátula de ácido *p*-toluensulfónico. Se mantiene
15 en un baño de hielo y se añade ciclohexilcarbodiimida (DCC) disuelto en 5 mL de diclorometano. Después de 2:30 h se deja agitando a temperatura ambiente durante 4 h más. Se filtra y el sólido se lava con etanol y diclorometano.

El sólido obtenido se mantiene en extracción en un Soxhlet con etanol durante 1-2 días para asegurar la eliminación de restos de colorante/fluoróforo adsorbido en la
20 superficie. Este material presenta difractograma de rayos-X, microestructura y porosidad similar a la del sólido del ejemplo1 [Figuras 2, 3 y 4].

Ejemplo 3. *Óxido de silicio con sistema bimodal de poros funcionalizado con sulforhodamina, S3* [Figura 1].

25 La matriz silíceá UVM-7 (óxido de silicio con sistema bimodal de poros obtenido según la la solicitud de patente PCT/ES01/02777, a nombre de P. Amorós *et al.*) se seca en estufa a 110°C para eliminar el agua adsorbida, se suspende en tolueno anhidro (típicamente 1 g sólido/30 mL tolueno) y se añade 3-aminopropiltrietoxisilano en exceso para favorecer la

máxima funcionalización posible del material (0,013 mol/g sólido) bajo atmósfera inerte de argon. Se calienta a unos 110°C y se mantiene en agitación durante un día. El producto así obtenido se filtra y se lava con diclorometano y etanol para eliminar el exceso de reactivo que no ha condensado con los grupos silanoles (SiOH) de la pared del sólido y se deja secando en la estufa a 70°C durante un par de horas.

Se prepara una suspensión del sólido anterior en diclorometano recién destilado (1 g/20 mL CH₂Cl₂) en un baño de hielo se añaden desde un embudo de adición compensada gota a gota (durante unos 20 minutos) 320 mg de cloruro de sulforhodamina B disueltos en 10 mL de diclorometano destilado bajo atmósfera de argon.. Se deja agitando durante 24 h a temperatura ambiente y se filtra y se lava con etanol y diclorometano.

El sólido obtenido se mantiene en extracción en un Soxhlet con etanol durante 1-2 días para asegurar la eliminación de restos de colorante adsorbido en la superficie. Este material presenta difractograma de rayos-X, microestructura y porosidad similar a la del sólido del ejemplo1 [Figuras 2, 3 y 4].

Ejemplo 4. Óxido de silicio comercial de alta superficie funcionalizado con antraceno.

La matriz silícea de alta superficie (tamaño de partícula controlado) comercial se seca en estufa a 110°C durante dos días para eliminar el agua adsorbida, se suspende en tolueno anhidro (típicamente 1 g sólido/30 mL tolueno) y se añade 3-aminopropil- trietoxisilano en exceso para favorecer la máxima funcionalización posible del material (0,013 mol/g sólido) bajo atmósfera inerte de argon. Se calienta a unos 110°C y se mantiene en agitación durante un día. El producto así obtenido se filtra y se lava con diclorometano y etanol para eliminar el exceso de reactivo que no ha condensado con los grupos silanoles (SiOH) de la pared del sólido y se deja secando en la estufa a 70°C durante un par de horas.

Se prepara una suspensión de este sólido en etanol absoluto (1 g/30 mL EtOH) y se le añaden 0,5 g de 9-antraldehído y se calienta a 45°C durante 1 día. Sobre esta misma mezcla de reacción se añade NaBH₄ en exceso para la reducción de la imina formada y se deja agitando a temperatura ambiente durante 10-12 h. El producto así obtenido se filtra y se lava con HCl 10⁻² M para neutralizar el NaBH₄ y con agua destilada hasta pH = 5-6.

El sólido obtenido se mantiene en extracción en un Soxhlet con etanol durante 1-2 días para asegurar la eliminación de restos de fluoróforo adsorbido en la superficie.

Ejemplo 5. Óxido de silicio mesoporoso funcionalizado con antraceno.

5 La matriz silícea de tipo MCM-41 se seca en estufa a 110°C durante 36 horas para eliminar el agua adsorbida, se suspende en tolueno anhidro (típicamente 1 g sólido/30 mL tolueno) y se añade 3-aminopropiltrietoxisilano en exceso para favorecer la máxima funcionalización posible del material (0,013 mol/g sólido) bajo atmósfera inerte de argón. Se calienta a unos 110°C y se mantiene en agitación durante un día. El producto así obtenido se
10 filtra y se lava con diclorometano y etanol para eliminar el exceso de reactivo que no ha condensado con los grupos silanoles (SiOH) de la pared del sólido y se deja secando en la estufa a 70°C durante un par de horas.

Se prepara una suspensión de este sólido en etanol absoluto (1 g/30 mL EtOH) y se le añaden 0,5 g de 9-antraldehído y se calienta a 45°C durante 1 día. Sobre esta misma mezcla
15 de reacción se añade NaBH₄ en exceso para la reducción de la imina formada y se deja agitando a temperatura ambiente durante 10-12 h. El producto así obtenido se filtra y se lava con HCl 10⁻² M para neutralizar el NaBH₄ y con agua destilada hasta pH = 5-6.

El sólido obtenido se mantiene en extracción en un Soxhlet con etanol durante 1-2 días para asegurar la eliminación de restos de fluoróforo adsorbido en la superficie. En la
20 Figura 8 se muestra una foto de SEM (Scaning Electron Microscopy) de este material.

Ejemplo 6. Determinación de fluoruro mediante fluorimetría utilizando el sólido S1.

Se prepara una suspensión del sólido S1, preparado según el ejemplo 1, añadiendo 1mg de dicho sólido por cada mL de una disolución tampón de hidrógenoftalato potásico/ácido
25 ftálico 0.1 M de pH=2,5. Con esta suspensión se preparan muestras de 10 mL de fluoruro a partir de una disolución estándar de fluoruro sódico (Aldrich) de las siguientes concentraciones:

0, 5x10⁻⁷, 10⁻⁶, 2x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 10⁻⁵, 2x10⁻⁵, 4x10⁻⁵, 6x10⁻⁵, 10⁻⁴, 2x10⁻⁴, 4x10⁻⁴,

10^{-3} , 2×10^{-3} , y 4×10^{-3} M,

y se introducen en un tubo de polipropileno con un imán agitador. Todos los tubos se tapan herméticamente y se introducen en un baño de agua termostatzado a 25°C. Se mantienen en agitación durante 1 hora. Al cabo de este tiempo, todas las suspensiones se filtran con la ayuda de una jeringuilla a través de un filtro de nylon para eliminar los restos de sólido. Estas disoluciones así obtenidas, se introducen en una cubeta de cuarzo para medir la fluorescencia, con los siguientes parámetros:

$$\lambda_{\text{Excitación}} = 370 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{Emisión}} = 420 \text{ nm}$$

- 10 La respuesta obtenida para las diferentes concentraciones de anión fluoruro se muestra en la Figura 8.

Se representa finalmente el logaritmo neperiano de la emisión de fluorescencia obtenida para las distintas muestras a 420 nm vs. el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro obteniendo así una respuesta lineal [Figura 5].

15

Ejemplo 7. Determinación de fluoruro mediante fluorimetría utilizando el sólido S3.

Se sigue el mismo procedimiento descrito para S1 en el ejemplo 6, sólo que en este caso, los parámetros utilizados para obtener el espectro de emisión fueron los siguientes:

$$\lambda_{\text{Excitación}} = 566 \text{ nm}$$

- 20 $\lambda_{\text{Emisión}} = 586 \text{ nm}$

La respuesta espectroscópica para las diferentes concentraciones del patrón de fluoruro se recoge en la Figura 10. Se representa finalmente el logaritmo neperiano de la emisión de fluorescencia obtenida para las distintas muestras a 586 nm vs. el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro obteniendo así una respuesta lineal.

25

Ejemplo 8. Determinación de fluoruro mediante colorimetría utilizando el sólido S2.

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 6. Las disoluciones obtenidas de esta manera se introducen en una cubeta de UV-visible de cuarzo y se registra el espectro de

absorbancia en el rango de 200 a 800 nm.

$$\lambda_{\text{máx. abs.}} = 460 \text{ nm}$$

La respuesta obtenida para las diferentes concentraciones de disolución patrón se recogen en la Figura 9. Se representa finalmente el logaritmo neperiano de la absorción a 460 nm
5 obtenida para las distintas muestras vs. el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro obteniendo así una respuesta lineal.

Ejemplo 9. *Determinación de fluoruro mediante colorimetría utilizando el sólido S3.*

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 6. Las disoluciones obtenidas de
10 esta manera se introducen en una cubeta de UV-visible de cuarzo y se registra el espectro de absorbancia en el rango de 200 a 800 nm.

$$\lambda_{\text{máx. abs.}} = 566 \text{ nm}$$

Finalmente se representa el logaritmo neperiano de la absorción a 566 nm obtenida para las distintas muestras vs. el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro
15 obteniendo así una respuesta lineal.

Ejemplo 10. *Determinación de fluoruro mediante fluorimetría utilizando una sílice comercial funcionalizada con antraceno.*

Se sigue el mismo procedimiento descrito para S1 en el ejemplo 6. Los parámetros utilizados
20 para obtener el espectro de emisión fueron los siguientes:

$$\lambda_{\text{excitación}} = 370 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{emisión}} = 420 \text{ nm}$$

Se representa finalmente el logaritmo neperiano de la emisión de fluorescencia obtenida para las distintas muestras a 420 nm vs. el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro
25 obteniendo así una respuesta lineal obteniendo así una respuesta lineal [Figura 6].

Ejemplo 11. *Determinación de fluoruro mediante fluorimetría utilizando una sílice mesoporosa del tipo MCM-41.*

Se sigue el mismo procedimiento descrito para S1 en el ejemplo 6. Los parámetros utilizados para obtener el espectro de emisión fueron los siguientes:

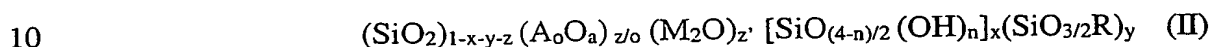
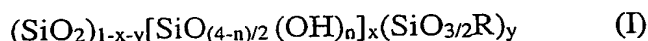
$$\lambda_{\text{Excitación}} = 370 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{Emisión}} = 420 \text{ nm}$$

- 5 Se representa finalmente el logaritmo neperiano de la emisión de fluorescencia obtenida para las distintas muestras a 420 nm vs. el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro obteniendo así una respuesta lineal [Figura 7].

REIVINDICACIONES

1. Un material funcionalizado que comprende una matriz inorgánica correspondiente a una sílice mesoporosa de tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-
5 8 funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, que, en su forma anhidra, tiene la fórmula (I) ó (II)



en donde

“x”, “y”, “z” y “z'” representan fracciones molares que definen la composición empírica del
15 material funcionalizado anhidro y toman valores reales definidos por las condiciones siguientes:

- x es un número mayor que 0 y menor que 1;
- y es un número mayor que 0 y menor que 1;
- z es un número mayor que 0 y menor que 0.5;
- 20 - z' es un número inferior a z/2;

“n” representa un número entero menor que cuatro y mayor que cero;

“A” representa un metal de valencia “p” seleccionado entre:

- 25 un metal perteneciente al grupo 3A, preferentemente B y Al;
- un metal perteneciente al grupo 3B, preferentemente Sc, Y, La y los lantánidos;
- un metal perteneciente al grupo 4A, preferentemente Ge, Sn y Pb;
- un metal perteneciente al grupo 5B, preferentemente P y Bi;
- un metal perteneciente al grupo 4B, preferentemente Ti y Zr;
- 30 un metal perteneciente al grupo 5B, preferentemente V;
- un metal perteneciente al grupo 6B, preferentemente Mo;
- un metal perteneciente al grupo 7B, preferentemente Mn;

un metal perteneciente al grupo 8B, preferentemente Fe, Co y Ni;
un metal perteneciente al grupo 1B, preferentemente Cu; y
un metal perteneciente al grupo 2B, preferentemente Zn;

5 "M" representa uno o más elementos monovalentes, preferentemente Na;

"R" representa el resto de una molécula orgánica anclada a la matriz de sílice a través de un enlace directo carbono-silicio; y

10 en la fórmula (II), los subíndices "o" y "a" representan números de átomos por fórmula que satisfacen la relación: $o \times p = 2 \times a$.

2. Un material poroso que comprende una composición según la reivindicación 1 y está formado por un agregado de partículas microporosas o mesoporosas soldadas de un tamaño
15 comprendido entre 12 y 70 nm, generándose un segundo sistema de poros de un tamaño comprendido entre 20 y 100 nm, entre mesoporos grandes y macroporos.

3. Un monolito de un material poroso según la reivindicación 2, obtenible mediante moldeo o extrusión.

20

4. Un procedimiento para la obtención de un material funcionalizado según la reivindicación 1, que comprende

a) calentar una matriz inorgánica correspondiente a una sílice mesoporosa de tipo
25 UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8, a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 12 horas y 3 días;

b) poner en contacto

30 (i) una suspensión de dicha matriz resultante de la etapa a) en un disolvente orgánico anhidro, con

- (ii) un alcoxisilano que comprende una función orgánica capaz de reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución;

5 bajo condiciones que permiten el anclaje de dicho alcoxisilano a dicha matriz;

c) hacer reaccionar

- 10 (i) el alcoxisilano anclado a dicha matriz obtenida en la etapa b), con
- (ii) un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución;

15 bajo condiciones que permiten la reacción y anclaje de dicho compuesto orgánico a dicho alcoxisilano; y

d) retirar el exceso de compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución que no ha sido anclado por el alcoxisilano.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho alcoxisilano es un trialcoxiaminosilano.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho trialcoxiaminosilano es el 3-aminopropiletosisilano.

25

7. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la etapa b) se realiza en atmósfera inerte y seca.

8. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el disolvente orgánico en el que se
30 suspende la matriz resultante de la etapa a) es tolueno.

9. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha suspensión de la matriz resultante de la etapa a) en un disolvente orgánico anhidro es una suspensión de dicha matriz en tolueno con una concentración comprendida entre 0.1 y 10 g de matriz por cada 30 mL de tolueno.

5

10. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha suspensión de la matriz resultante de la etapa a) en un disolvente orgánico anhidro con dicho alcoxisilano que comprende una función orgánica capaz de reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, se ponen en contacto durante un periodo de tiempo comprendido entre 12 horas y 2 días.

11. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución es 9-antraldehído, ácido 4-{4-[(dimetilamino)fenil]diazetil}benzoico o cloruro de sulforhodamina B.

15

12. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el exceso de compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución que no ha sido anclado por el alcoxisilano se retira por extracción con un disolvente orgánico en el que dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución es soluble.

20

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el exceso de compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución que no ha sido anclado por el alcoxisilano se retira por extracción con etanol.

25

14. Un procedimiento para la funcionalización de una sílice o de un silicometalato con un compuesto capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, que comprende:

a) poner en contacto

30

(i) una suspensión de una matriz de sílice o de un silicometalato en un

disolvente orgánico anhidro, con

- 5 (ii) un alcoxisilano que comprende una función orgánica capaz de reaccionar con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución;

bajo condiciones que permiten el anclaje de dicho alcoxisilano a dicha matriz; y

b) hacer reaccionar

10

- (i) el alcoxisilano anclado a dicha matriz de sílice o de silicometalato obtenida en la etapa a) con
- (ii) un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución.
- 15

15. Un procedimiento de obtención de una sílice o de un silicometalato funcionalizado mediante el procedimiento de síntesis denominado de los "atranos", que comprende:

- 20 - la obtención previa del alcoxisilano funcionalizado con la molécula activa correspondiente; y
- la adición del alcoxisilano funcionalizado a la reacción conjuntamente con los atranos e hidrólisis simultánea con dichos compuestos.

25

16. Un procedimiento para el análisis del anión fluoruro en medio acuoso basado en el ataque específico que sufre la sílice en presencia del anión fluoruro en medio ácido, que comprende:

- 5 - el empleo de una matriz de sílice o de silicometalato, porosa o no porosa, de alta superficie, funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución;
- 10 - el ataque por parte del anión fluoruro sobre dicha matriz de sílice o de silicometalato funcionalizada, en medio ácido, produciéndose la liberación a la disolución de dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución; y
- la aparición de un evento macroscópicamente observable y/o medible que indica la presencia del anión fluoruro en la disolución.
- 15 17. Un procedimiento para el análisis del anión fluoruro en medio acuoso basado en el ataque específico que sufre la sílice en presencia del anión fluoruro en medio ácido, que comprende las siguientes etapas:
- 20 a) preparar una suspensión de una matriz de sílice o de silicometalato, porosa o no porosa, de alta superficie, funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución, en un tampón de pH ácido;
- b) distribuir alícuotas de la suspensión preparada en la etapa a) para preparar las disoluciones patrón que constituyen los distintos puntos de calibrado y las muestras;
- 25 c) añadir las disoluciones patrón y las muestras sobre las alícuotas de la suspensión

5 preparadas en la etapa b) y dejar que el anión fluoruro ataque a dicha matriz de sílice o de silicometalato funcionalizada para producir la liberación a la disolución de dicho compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópicamente observable y/o medible cuando está en disolución, durante el periodo de tiempo necesario hasta obtener una respuesta constante;

- d) separar la matriz de sílice o de silicometalato en suspensión; y
- 10 e) medir la señal macroscópicamente observable y/o medible de las disoluciones libres de matriz de sílice o de silicometalato, construir la recta de calibrado y calcular la concentración de las muestras por interpolación en la recta de calibrado.

15 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que dichas disoluciones patrón y dichas muestras se preparan en tubos de material no-silíceo, susceptibles de ser, si se desea, tapados herméticamente.

20 19. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que dichas disoluciones patrón y dichas muestras se mantienen termostatzadas en un baño de agua a 25°C, con agitación, y se dejan agitando durante el periodo de tiempo suficiente para obtener la respuesta constante.

20 20. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la separación de dicha matriz de sílice o de silicometalato en suspensión se realiza mediante filtrado, centrifugación o decantación.

25 21. Procedimiento según la reivindicación 17, implementado en un equipo de medida rápida que comprende un dispositivo mecánico que permite el ataque de una matriz de sílice o de silicometalato funcionalizada por parte del fluoruro de la disolución problema y el cálculo de su concentración por comparación con un patrón de concentraciones.

30 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que dicho dispositivo mecánico en el

que se implementa comprende tiras o bandas para ensayos analíticos.

23. Utilización de un material funcionalizado según la reivindicación 1, o de un material poroso según la reivindicación 2, o de un monolito de un material poroso según la 5 reivindicación 3, para el análisis de fluoruro en un medio acuoso según el método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22.

24. Utilización de una sílice no porosa funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica cuando está en disolución para el análisis de 10 fluoruro en un medio acuoso según el método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22.

25. Utilización de una sílice porosa funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica cuando está en disolución para el análisis de fluoruro 15 en un medio acuoso según el método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22.

26. Utilización según la reivindicación 25, de una sílice porosa seleccionada entre las sílices identificadas como MCM-41, HMS, MSU-n, MSU-V, FSM-16, KSW-2, SBA-n (n = 1, 2, 3, 8, 11-16), UVM-m (m = 7, 8) y M-UVM-m (m = 7, 8) funcionalizada con un 20 compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica cuando está en disolución para el análisis de fluoruro en un medio acuoso según el método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22.

Figura 1.

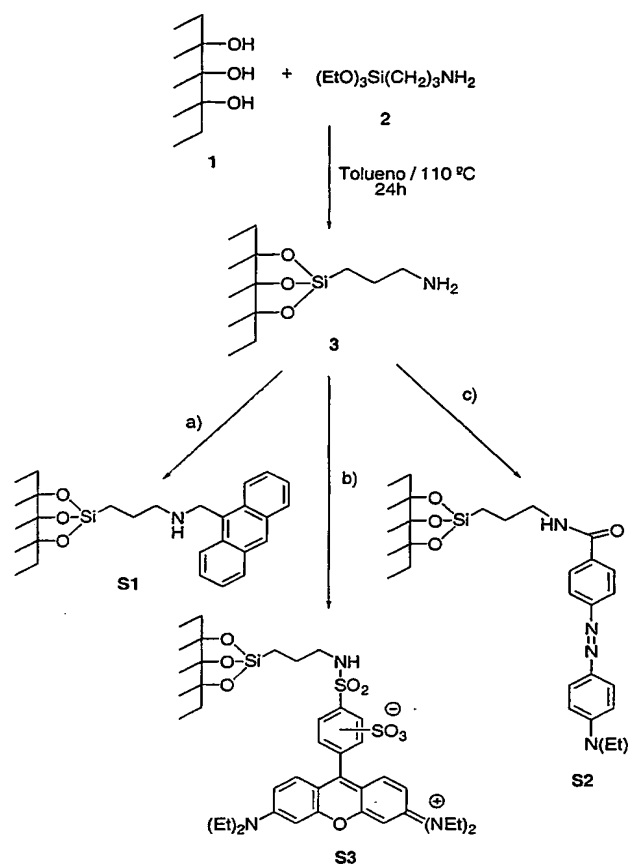
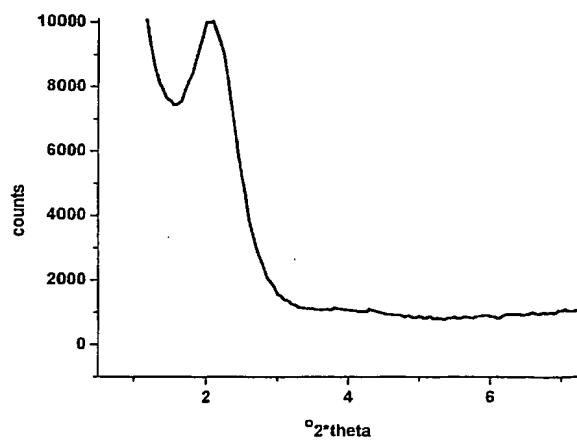


Figura 2.



2/5

Figura 3.

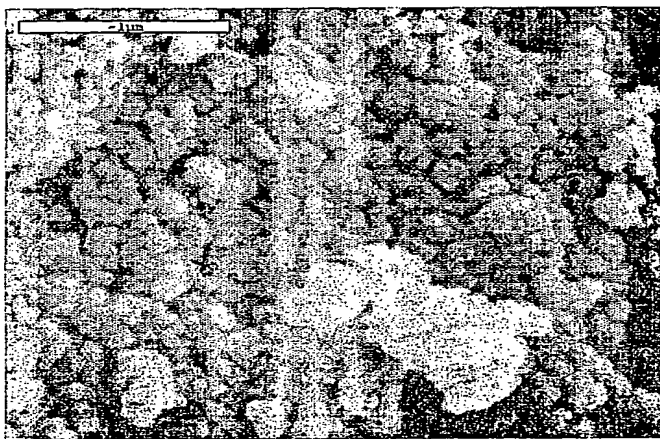


Figura 4.

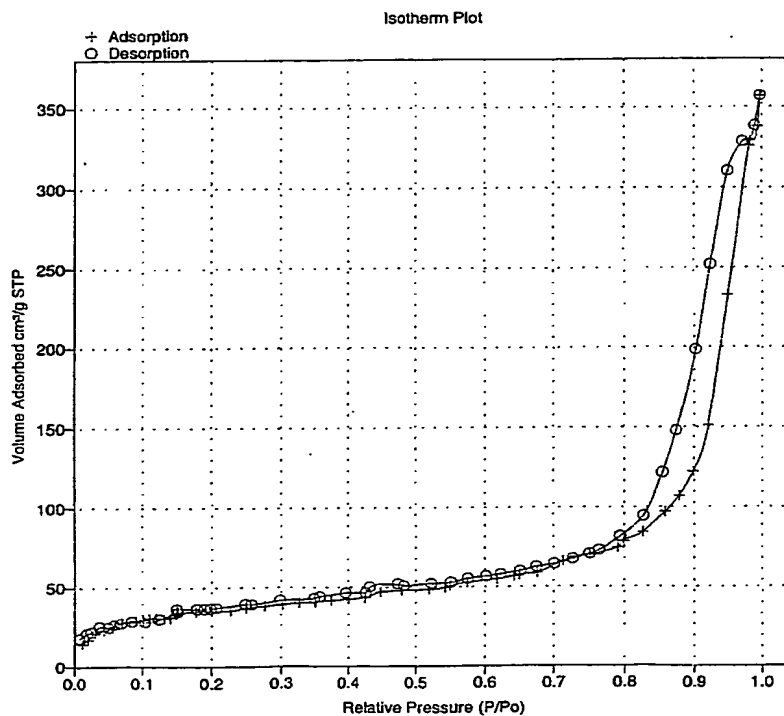


Figura 5.

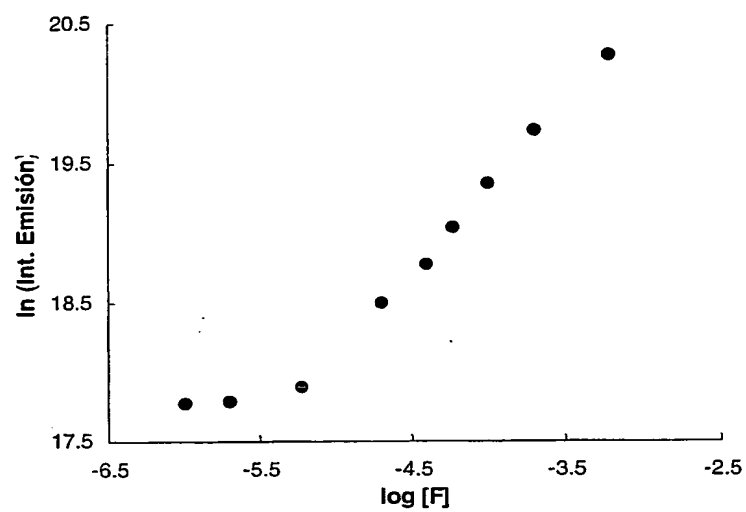
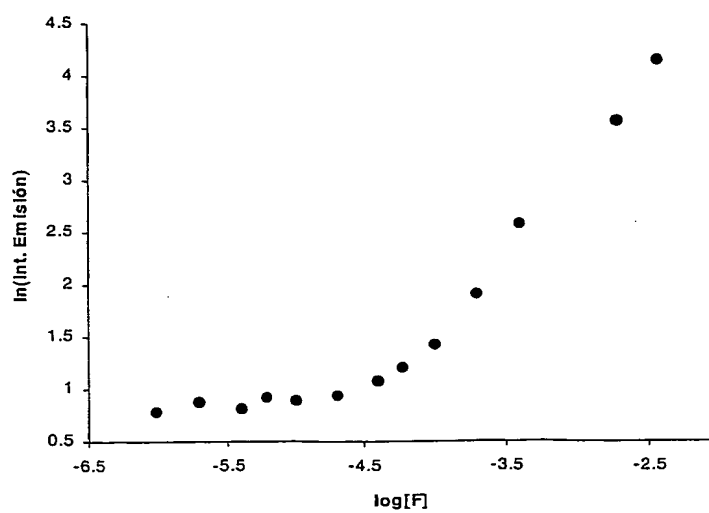


Figura 6.



4/5

Figura 7.

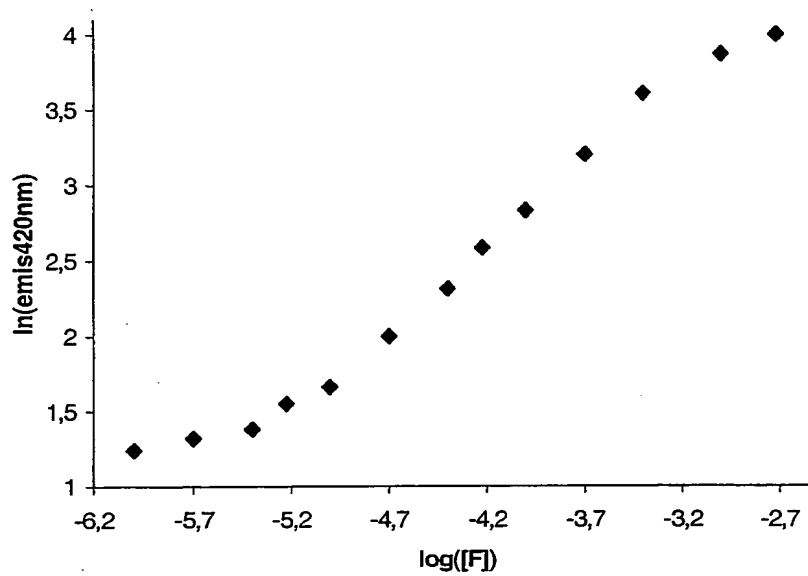
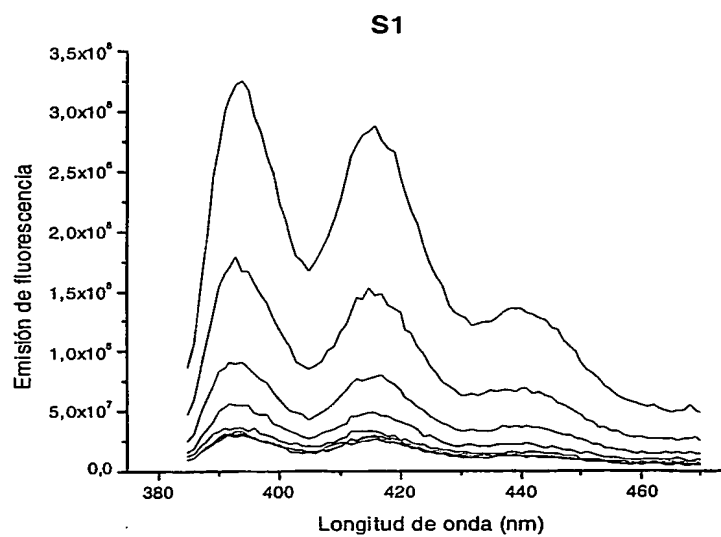


Figura 8.



5/5

Figura 9

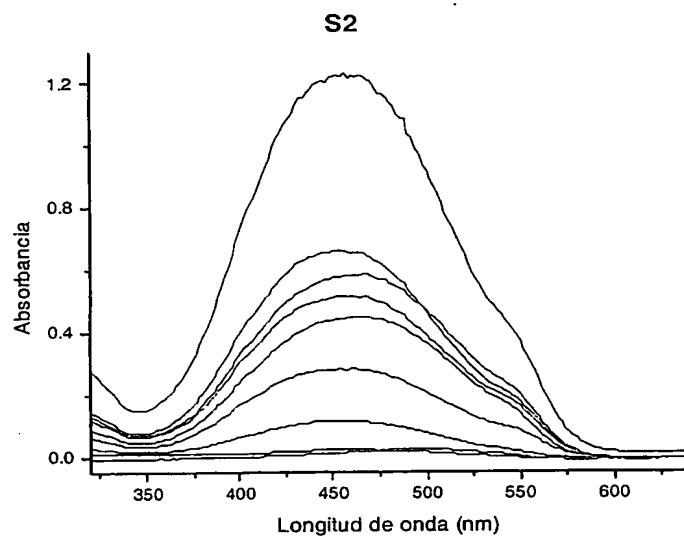
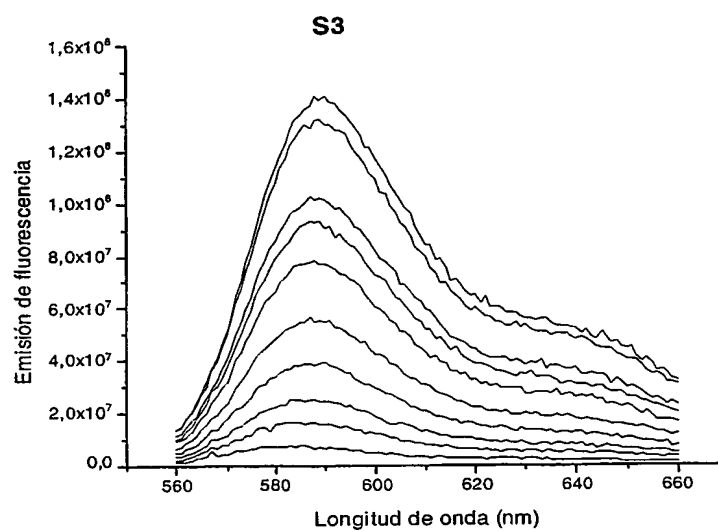


Figura 10.



This Page Blank (usp10)

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
7 de Agosto de 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 03/065408 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C01B 39/48,
G01N 21/78, C01B 7/19

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES03/00053

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de Enero de 2003 (30.01.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200200307 31 de Enero de 2002 (31.01.2002) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
[ES/ES]; CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
MARTÍNEZ MÁÑEZ, Ramón [ES/ES]; Universidad
Politécnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-460022
Valencia (ES). **SOTO CAMINO, Juan** [ES/ES]; Uni-
versidad Politécnica de Valencia, CTT-Camino de vera,
E-46022 Valencia (ES). **MARCOS MARTÍNEZ, María**
Dolores [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valen-
cia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).
RODRIGUEZ LOPEZ, Gertrudis [ES/ES]; Univer-
sidad Politécnica de Valencia, CTT-Camino de Vera,

E-46022 Valencia (ES). **AMORÓS DEL TORO, Pe-
dro José** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia,
CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). **JIMÉNEZ
HUERTA, Diego** [ES/ES]; Universidad Politécnica de
Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).
DESCALZO LÓPEZ, Ana Belén [ES/ES]; Universidad
Politécnica de Valencia, CTT-Camino de Vera, E-46022
Valencia (ES). **BELTRAN PORTER, Daniel** [ES/ES];
Universidad Politécnica de Valencia, CTT-Camino de
Vera, E-46022 Valencia (ES). **EL HASKOURI, Ja-
mal** [MC/ES]; Universidad Politécnica de Valencia,
CTT-Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **DURAN ORTEGA, Sila**; Universidad
Politécnica de Valencia, CTT - Camino de Vera S/N, ED.
11, 12, E-46022 Valencia (ES).

(81) Estados designados (nacional): JP, US.

(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda
internacional: 4 de Diciembre de 2003

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD OF DETERMINING FLUORIDE USING FUNCTIONALISED SILICON OXIDES

(54) Título: DETERMINACIÓN DE FLUORURO MEDIANTE ÓXIDOS DE SILICO FUNCIONALIZADOS

(57) Abstract: The invention relates to a method of determining fluoride using functionalised silicon oxides. The inventive method consists in preparing silicon oxides that are functionalised with organic molecules which can emit a macroscopically-measurable signal when they dissolve, through the activation of the surface of the inorganic material, the anchoring of the active molecule and the elimination of non-anchored reagents. Once the functionalised solid has been obtained, the method of determining fluoride comprises the following steps: 1a) suspension of the solid in an acid buffer solution; 2a) distribution of aliquots from the suspension and digestion; 3a) optionally, filtration and spectroscopic measuring on the solution. The materials used comprise the following compositions: $(\text{SiO}_2)_{1-x-y}[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ and $(\text{SiO}_2)_{1-x-y-z}(\text{AoOa})_z[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ and $0 \leq x \leq 1$; $0 < y < 1$; $0 \leq z \leq 1$; $0 < z' < 0.5$; $n = 1, 2$; A: metal from groups (3-7)A and (1-8)B, M: alkali metal; R: organic molecule (microscopic signal in solution). Said materials can be obtained in the form of dispersed powders or monoliths.

(57) Resumen: Se preparan óxidos de sílice funcionalizados con moléculas orgánicas capaces de dar una señal medible macros-
cópicamente cuando pasan a la disolución, mediante la activación de la superficie del material inorgánico, anclaje de la molécula
activa y eliminación de reactivos no anclados. Una vez obtenido el sólido funcionalizado, el procedimiento para la detección de
fluoruro comprende las etapas: 1a) suspensión del sólido en disolución tampón ácida; 2a) distribución de alícuotas de la suspensión
y digestión; 3a) optativa, filtración y medida espectroscópica sobre la disolución. Los materiales utilizados tienen las composiciones:
 $(\text{SiO}_2)_{1-x-y}[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ y $(\text{SiO}_2)_{1-x-y-z}(\text{AoOa})_z[\text{SiO}(4-n)/2(\text{OH})_n]_x(\text{SiO}_3/2\text{R})$ y $0 \leq x \leq 1$; $0 < y < 1$;
 $0 \leq z \leq 1$; $0 < z' < 0.5$; $n = 1, 2$; A: metal de los grupos (3-7)A y (1-8)B, M: metal alcalino; R: molécula orgánica (señal macroscópica
en disolución). Estos materiales se pueden obtener como polvos dispersos o como monolitos.



WO 03/065408 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B 39/48, G01N 21/78, C01B 7/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, CAS, WPI, EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DESCALZO, Ana B. et al; A new method for fluoride determination by using fluorophores and dye anchored onto MCM-41; Chem Comm.,2002,(6), pages 562-563 ; 11.03.2002	1-13, 16,17, 23, 25,26
P, X	DESCALZO, Ana B. et al; A new approach to Chemosensors for anions using MCM-41 grafted with amino groups; Adv. Mater 2002,14, number 13-14; pages 966-969; 04.07.2002	1-13
X	MOLLER, Karin et al.; Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts; Chem. Mater. 1998, 10, pages 2950- 2963	1-8
X	AYADIM. M. et al.; Photosensing by fluorescing probe covalently attached to the silica; Tetrahedron Letters 1996, volume 37, number 39, pages 7039-7042	1-6
X	LEBEAU, Bénédicte et al. ; Synthesis of hierarchically ordered dye- functionalised mesoporous silica with macroporous architecture by dual templating; J. Mater. Chem, 2000, 10, pages 2105-2108	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2003 (18. 07. 03)

Date of mailing of the international search report

23 July 2003 (23. 07. 03)

Name and mailing address of the ISA/

S. P. T. O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GANSCHOW, Matthias et al. ; Anchoring of Functional Dye Molecules in MCM- 41 by Microwave- Assisted Hydrothermal Cocondensation; Angew .Chem. Int. Ed. 2000, 39, : number 1, pages 161-163	1-3
A	JP 4084762 A (MIYAGIOKI DENKI KK) 18.03.1992 (abstract) [on line] [recovered on 14.07.03] recovered from EPO WPI DATABASE, DW 199218 access number 19922-145469	16,17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00053

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see joined sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-13, 16-26
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Invention 1:

Claims 1-13 and 23, related to a mesoporous material functionalised with an organic compound which can emit a macroscopically measurable signal upon dissolution, having a composition defined in Formulae I and II, the materials containing the same, their preparation method and their use for detecting fluoride ions in aqueous media.

Invention 2:

Claim 14, related to a method for functionalising a silicon or silicon-metalate material with an organic compound which can emit a macroscopically measurable signal upon dissolution.

Invention 3:

Claim 15, related to a method for producing a functionalised silicon or silicon-metalate material.

Invention 4:

Claims 16-22, 24-26, related to a method for analysing the fluoride anion in aqueous media using porous or non-porous silicon or silicon-metalate materials functionalised with an organic compound which can emit a macroscopically measurable signal upon dissolution.

This group of inventions is not linked by a single general inventive concept and thereby contravenes PCT Rule 13.1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 03/00053

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4084762 A -----	18.03.1992 -----	NONE -----	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES 00/003

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD CIP⁷ C01B 39/48, G01N 21/78, C01B 7/19

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)
CIP⁷

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
CIBEPAT, CAS, WPI, EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	N° de las reivindicaciones a que se refieren
P, X	DESCALZO, Ana B. et al; A new method for fluoride determination by using fluorophores and dye anchored onto MCM-41; Chem Comm.,2002,(6), páginas 562-563; 11.03.2002	1-13, 16,17, 23, 25,26
P, X	DESCALZO, Ana B. et al; A new approach to Chemosensors for anions using MCM-41 grafted with amino groups; Adv. Mater 2002,14, núm 13-14; páginas 966-969; 04.07.2002	1-13
X	MOLLER, Karin et al.; Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts; Chem. Mater. 1998, 10, páginas 2950-2963	1-8
X	AYADIM. M. et al.; Photosensing by fluorescing probe covalently attached to the silica; Tetrahedron Letters 1996, volumen 37, número 39, páginas 7039-7042	1-6
X	LEBEAU, Bénédicte et al. ; Synthesis of hierarchically ordered dye- functionalised mesoporous silica with macroporous architecture by dual templating; J. Mater. Chem, 2000, 10, páginas 2105-2108	1-3

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 18 julio 2003 (18.07.2003)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

23 JUL 2003 23.07.03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M

Funcionario autorizado

c/ Panamá 1, 28071 Madrid, España
n° de fax +34 91 3495304

N. Vera Gutiérrez

n° de teléfono +34913495475

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

PCT/ES 03/00053

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	GANSCHOW, Matthias et al. ; Anchoring of Functional Dye Molecules in MCM- 41 by Microwave- Assisted Hydrothermal Cocondensation; Angew .Chem. Int. Ed. 2000, 39, número 1, páginas 161-163	1-3
A	JP 4084762 A (MIYAGIOKI DENKI KK) 18.03.1992 (resumen) [en línea] [recuperado el 14.07.2003] Recuperado de EPO WPI DATABASE, DW 199218 nº acceso 19922-145469	16,17

Formulario PCT/ISA/210 (continuación de la segunda hoja) (julio 1998)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 03/00053

Recuadro I Observaciones cuando se estime que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda (Continuación del punto 2 de la primera hoja)

De conformidad con el artículo 17.2.a), algunas reivindicaciones no han podido ser objeto de búsqueda por los siguientes motivos:

1. ☐ Las reivindicaciones n°:
se refieren a un objeto con respecto al cual esta Administración no está obligada a proceder a la búsqueda, a saber:
2. ☐ Las reivindicaciones n°:
se refieren a elementos de la solicitud internacional que no cumplen con los requisitos establecidos, de tal modo que no pueda efectuarse una búsqueda provechosa, concretamente:
3. ☐ Las reivindicaciones n°:
son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con los párrafos segundo y tercero de la regla 6.4.a).

Recuadro II Observaciones cuando falta unidad de invención (Continuación del punto 3 de la primera hoja)

La Administración encargada de la Búsqueda Internacional ha detectado varias invenciones en la presente solicitud internacional, a saber:

Ver hoja adjunta.

1. ☐ Dado que todas las tasas adicionales han sido satisfechas por el solicitante dentro del plazo, el presente informe de búsqueda internacional comprende todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda.
2. ☐ Dado que todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda pueden serlo sin un esfuerzo particular que justifique una tasa adicional, esta Administración no ha invitado al pago de ninguna tasa de esta naturaleza.
3. ☒ Dado que tan sólo una parte de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha dentro del plazo por el solicitante, el presente informe de búsqueda internacional comprende solamente aquellas reivindicaciones respecto de las cuales han sido satisfechas las tasas, concretamente las reivindicaciones n°:

1-13, 16-26
4. ☐ Ninguna de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha por el solicitante dentro de plazo. En consecuencia, el presente informe de búsqueda internacional se limita a la invención mencionada en primer término en las reivindicaciones, cubierta por las reivindicaciones n°:

Indicación en cuanto a la reserva ☐ Las tasas adicionales han sido acompañadas de una reserva por parte del solicitante.
☐ El pago de las tasas adicionales no ha sido acompañado de ninguna reserva.

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 03/00053

Invención 1 : Reivindicaciones 1-13 y 23, relativa a un material mesoporoso funcionalizado con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución, de composición definida en las fórmulas I y II, los materiales que lo contienen, su procedimiento de preparación y su uso en la determinación de ión fluoruro en medio acuoso.

Invención 2 : Reivindicación 14, relativa a un procedimiento para la funcionalización de un material de sílice o silicometalato con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución.

Invención 3 : Reivindicación 15, dirigida a un procedimiento de obtención de un material de sílice o silicometalato funcionalizado.

Invención 4: Reivindicaciones 16-22, 24-26, referente a un procedimiento de análisis del anión fluoruro en medio acuoso mediante la utilización de materiales porosos o no porosos de sílice o silico metalatos funcionalizados con un compuesto orgánico capaz de proporcionar una señal macroscópica en disolución.

Este grupo de invenciones no se encuentra unido por un único concepto inventivo general tal y como se establece en la regla 13.1 del PCT.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

PCT/ES/03/00053

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
JP 4084762 A	18.03.1992	NINGUNO	

Formulario PCT/ISA/210 (anexo-familias de patentes) (julio 1998)

This Page Blank (usp10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspic)